

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

PCT SE 2004 / 002017

REC'D 17 JAN 2005

WIPO

PCT

Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande Sandvik AB, Sandviken SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0303608-4
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2003-12-30
Date of filing

Stockholm, 2005-01-03

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office


Gunilla Larsson

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**PATENT- OCH
REGISTRERINGSVERKET
SWEDEN**

Postadress/Adress
Box 5055
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone
+46 8 782 25 00
Vx 08-782 25 00

Telex
17978
PATOREG S

Telefax
+46 8 666 02 86
08-666 02 86

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

1

Huvudfaxen Kassan

Metod för tillverkning av en austenitisk rostfri stålprodukt samt dess användning

- Föreliggande uppfinning hänför sig till en metod att tillverka en austenitisk rostfri stålprodukt med förhöjd aluminiumhalt, dess användning i applikationer där
- 5 högttemperaturmotstånd i form av oxidationsmotstånd och förbättrade mekaniska egenskaper krävs, samt till sagda austenitiska rostfria stålprodukt.

Bakgrund till uppfinningen

- 10 Med ökande användningstemperaturer för stålmaterial i olika högttemperaturapplikationer har dagens ferritiska material, närmare bestämt ferritiska FeCrAl-material, ibland visat sig vara mekaniskt svaga för att motstå de påfrestningar som uppstår vid användning vid höga temperaturer i form av snabba temperaturväxlingar, i temperatur, riktning och/eller sammansättning
- 15 varierande gasflöden och mekaniska påkänningar som t.ex. vibrationer.
- EP-B1-1235682 beskriver användningen av en austenitisk nickelbas eller koboltbas legering som beläggs med aluminium eller aluminium legering och valsas till färdig dimension. På så sätt kan med hjälp av en värmebehandling vid
- 20 temperaturer över 600°C folie till en min tjocklek av ca 50 µm tillverkas, som testats till ungefär 1100°C. Vid 1100°C ökade provets massa med upp till 7,6% efter 400 timmar. Nackdelen är, jämfört med konventionella FeCrAl-material, den relativt höga oxidationshastigheten, som anses vara den för katalysatorbäarmaterialets livslängd avgörande faktor.
- 25 Austenitiska legeringar har generellt högre mekanisk hållfasthet vid samma höga temperaturer än ferritiska legeringar. Austenitiska material med högt aluminiuminnehåll har ett avsevärt förbättrat oxidationsmotstånd jämfört med austenitiska material med lägre aluminiumhalter på grund av att materialet har en mycket låg duktilitet vid typiska varmbearbetningstemperaturer, dvs vid 750
- 30 till 1200°C.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

2

Huvudfaxen Kossan

Ett metalliskt material för katalysatorer med höjda arbetstemperatur och vid ökad mekanisk belastning måste uppfylla följande krav: en förbättrad mekanisk hållfasthet gentemot dagens använda material, såsom beskrivet i US-B-5,578,265 och dessutom avsevärt bättre oxidationsmotstånd än de austenitiska, höghållfasta material som beskrivs i EP-B1-1235682. För att kunna användas som bärmaterial i en katalysator bör ett 50µm tjockt foliematerial inte öka i vikt mer än 6% efter 400h oxidation i luft vid 1100°C, helst skall viktökningen understiga 4%. Ett Al-legerat austenitiskt stål eller nickel- eller kobolt-baslegering med mer än 4,5% Al kan förväntas ha tillräckligt goda mekaniska egenskaper och kan under vissa omständigheter uppnå en viktökning för 50µm tjock folie motsvarande 6% efter 400h vid 1100°C, men på grund av ytterst begränsad varmbearbetbarhet vid Al-halter över 4,5 vikt-% är sådana produkter ej möjliga att framställa som tunna band med konventionella metoder. Dessutom är oxidationsmotståndet för sådana material fortfarande sämre än för dagens använda ferritiska material.

Därför finns ett behov av ett material som är mer varmhållfast och oxidationsresistent och har en högre mekanisk styrka än dagens. Detta material måste dock fortsatt ha goda eller bättre tillverkningssegenskaper än de hittills kända materialen. Det gäller alla olika produktformer som används vid de ovan beskrivna villkoren, såsom band, folie, tråd, plåt och rör.

Sammanfattning av uppfinningen

- 25 Det är därför ett syfte med föreliggande uppfinning att tillhandahålla en metod där genom att en austenitisk rostfri substratlegering med låg Al-halt belägges med en aluminiumsammansättning med högre Al-halt vid en temperatur mellan 100°C och 600°C den resulterande produkten har en Al-halt på 4,5 -12 vikt-%, företrädesvis 5,5 -12 vikt-%.
- 30 Det är ytterligare ett syfte med föreliggande uppfinning att tillhandahålla ett austenitisk rostfritt stålmaterial för användning i högttemperaturapplikationer, tillverkningsbar genom sagda metod.

Kort Beskrivning av Figurerna

- Figur 1 visar resultat från varmduktilitetsprovning, så kallad Gleeble-provning, varvid areakontraktionen till brott mäts som funktion av provningstemperaturen.
- 5 Figur 2 visar oxidationshastigheten i luft vid 1000°C för exemplen C och D jämfört med jämförelseexempel 1.
- Figur 3 visar oxidationshastigheten i luft vid 1100°C för exempel C och jämförelseexempel 1.
- Figur 4 visar oxidationshastigheten i luft vid 1100°C för exemplen C, E och F
- 10 samt för jämförelseexempel 1 i tjocklekarna 50µm samt 3mm och jämförelseexempel 3.
- Figur 5 visar aluminiumhalten i ett Al-belagt material efter olika långa glödningstider vid 1050°C plottad som funktion av avståndet från ytan.
- Figur 6 visar mikrostrukturen i ett Al-belagt och glödgat material efter 50 min
- 15 glödning vid 1150°C i Ar-gas, varvid 0 = Fe-Cr-rikt skikt, 1 = Ni- och Al-rikt skikt, 2 = diffusionszon, 3 = substratmateriallets sammansättning .

Beskrivning av uppfinningen

- Dessa syften uppnås med en austenitisk rostfri stålprodukt som tillverkas
- 20 genom att belägga en austenitisk substratlegering med följande sammansättning (i vikt-%): 20-70% Ni, 15-27% Cr, 0-5% Al, 0-4% Mo och/eller W, 0-2% Si, 0-3% Mn, 0-2% Nb, 0-0,5% Y, Zr och/eller Hf, 0-0,5% Ti, 0-0,1 % av en eller flera sällsynta jordartsmetaller (REM) som till exempel Ce, La, Sm, 0-0,2% C, 0-0,1% N, rest Fe och normalt förekommande föroreningar,
- 25 med en aluminiumsammansättning såsom aluminium eller en aluminiumbaserad legering som beskrivs nedan.

- En föredragen sammansättning på substratmaterialet är (i vikt-%) 25-70% Ni, 18-25% Cr, 1-4% Al, 0-4% Mo och/eller W, 0-2% Si, 0-3% Mn, 0-2% Nb, 0-
- 30 0,5% Y, Zr och/eller Hf, 0-0,5% Ti, 0-0,1% av en eller flera sällsynta jordartsmetaller (REM) som till exempel Ce, La, Sm, 0-0,1% C, 0-0,05% N, rest Fe och normalt förekommande föroreningar.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfaxen Kassan

4

Genom en tvåstegsprocess kan den slutliga produktens aluminiumhalt samt dess mekaniska egenskaper och oxidationsmotstånd optimeras oberoende av varandra.

- Efter beläggning av substratmaterialet med aluminium eller en
- 5 aluminiumbaserad legering har den slutliga legeringen en sammansättning bestående av (i vikt-%) 25-70% Ni, 15-25% Cr, 4,5-12% Al, 0-4% Mo och/eller W, 0-4% Si, 0-3% Mn, 0-2% Nb, 0-0,5% Ti, 0-0,5% Y, Sc, Zr och/eller Hf, 0-0,2% av en eller flera sällsynta jordartsmetaller (REM) som till exempel Ce, La, Sm, 0-0,2% C, 0-0,1% N, rest Fe och normalt förekommande föroreningar.

10

- Det austenitiska substratmaterialet har i sig en hög varmhållfasthet, som ökas av närvaron av utskiljningar av Ni (Nb, Al) samt, om så krävs, också genom Mo och/eller W i fast lösning. Ytterligare ökad mekanisk stabilitet och motstånd mot korntillväxt kan ges genom närvaro av utskiljningar av karbider och/eller nitrider
- 15 av något eller några av elementen Ti, Nb, Zr, Hf.

- Kol i fast lösning eller som karbider bidrar till en ökad mekanisk styrka vid höga temperaturer. Samtidigt medför högre halter av kol i substratmaterialet försämrade egenskaper vid kallbearbetning. Därför bör den maximala halten av
- 20 kol i substratet begränsas till 0,2 vikt-%.

- Kväve i fast lösning eller som nitrider bidrar till en ökad mekanisk styrka vid höga temperaturer. Samtidigt medför högre halter av kväve i substratmaterialet att försprödande aluminiumnitrid kan bildas vid tillverkning av substratet eller
- 25 efter beläggning med aluminium eller en aluminiumbaserad legering. Därför bör den maximala halten av kväve i substratet begränsas till 0,1 vikt-%.

- Den austenitiska rostfria stållegeringen tillverkad enligt uppfinningen används i belagt och icke värmebehandlat tillstånd eller efter en diffusionsglödning. De
- 30 mest gynnsamma sammansättningarna för substratlegeringen erhålls om den innehåller 1-4 vikt-% Al. Detta aluminiuminnehåll ger den färdiga legeringen ett

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfaxen Kassen

5

förbättrat oxidationsmotstånd och en förbättrad produktionsekonomi utan att medföra ökad risk för produktionsstörningar jämfört med tillverkning av ett material med låg aluminiumhalt. Efter beläggning med aluminium eller en aluminiumbaserad legering skall materialet totalt sett innehålla mer än 4,5 vikt-% Al.

Enligt uppfinningen bör beläggningen med aluminium eller en aluminiumbaserad legering bör ske inom ett temperaturintervall för substratet som är lägre än aluminiumets smältpunkt, dvs vid en temperatur mellan 100°C och 600°C, företrädesvis 150°C-450°C.

Tillsats av Zr och/eller Hf och REM och/eller Y och/eller Sc ger ett ökat motstånd mot skalning och flagning av den bildade oxiden. Den färdiga produktens innehåll av dessa element kan tillföras genom tillsats i substratlegeringen och/eller i den aluminiumbaserade legering som används vid beläggningen.

Vissa sammansättningar hos legeringen enligt uppfinningen skulle kunna tillverkas genom konventionell metallurgi. Till skillnad mot detta kan dock vid tillverkning med processen enligt föreliggande uppfinning ett material erhållas vars mikrostruktur är kontrollerad och vars oxidationsegenskaper och mekaniska egenskaper är optimala. Det är ytterligare en fördel med processen enligt föreliggande uppfinning att slutprodukts totala aluminiuminnehåll ej begränsas av den försprödande effekt som aluminiumhalter över ca 4,5vikt-% kan ge vid senare kall- och/eller varmbearbetning. Dessutom ger metoden att belägga ett substratmaterial med aluminium eller en aluminiumbaserad legering enligt uppfinningen en slutprodukt vars innehåll av t.ex. Mo, C, Nb kan vara betydligt högre än i ett konventionellt tillverkat material utan att närvaron av dessa element leder till någon märkbar försämring av oxidationsegenskaperna. Själva beläggningen av substratlegeringen med aluminium eller en aluminiumbaserad legering kan ske genom processer som till exempel doppning i smälta, elektrolytisk beläggning, ihopvalsning av band av aluminium eller en aluminiumlegering från en gasfas genom så kallad CVD eller PVD-

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

6

Huvudfaxen Kassen

teknik. Beläggningen med aluminium eller aluminiumbasrad legering kan genomföras efter att substratlegeringen valsats eller på annat sätt bearbetats till önskad produktdimension. Under denna process kan en diffusionsglödning genomföras för att åstadkomma en homogenisering av materialet varefter

5 plastisk bearbetning i ett eller flera steg kan utföras för att åstadkomma den slutliga produkten. Plastisk bearbetning, som till exempel valsning eller dragning kan också ske direkt på en belagd produkt med större dimensioner än den önskade slutdimensionen. I detta fall kan den plastiska bearbetningen följas av glödning.

10

Aluminiumhalten i slutprodukten kan varieras med hjälp av olika faktorer: tjockleken på substratmaterialet gentemot beläggningens tjocklek, aluminiumhalten i substratmaterialet samt beläggningens aluminiumhalt. Som ovan beskrivet, måste dock den totala aluminiumhalten i den färdiga

15 produkten alltid vara minst 4,5 vikt-% för att uppnå tillräckliga egenskaper. Produkten kan användas i form av ett glödgat, homogent material eller ett skiktmaterial eller ett material med en koncentrationsgradient av Al där Al-halten är högre vid ytan än i centrum av materialet.

20 Beroende på den beläggningsprocess som används är olika sammansättningar hos pålagda Al-legeringen mer lämpliga än andra. Aluminiumlegeringen innehåller 0-25% Si och/eller 0-2 vikt-% av en eller flera av elementen Ce, La, Sc, Y, Zr, Hf och/eller 0-5 vikt-% av en eller flera av elementen Mg, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co och/eller 0-1 vikt-% av en eller flera av elementen B, Ge,

25 företrädesvis skall aluminiumlegeringen innehålla minst 90% Al, 0-10% Si och/eller 0-2 vikt-% av en eller flera av elementen Ce, La, Sc, Y, Zr, Hf, mer företrädesvis skall aluminiumlegeringen innehålla minst 95% Al, 0-5% Si och/eller 0-2 vikt-% av en eller flera av elementen Ce, La, Sc, Y, Zr, Hf.

30

Utföringsexempel

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

7

Huvudfaxen Kassan

I det följande visas hur kraven på hållfasthet och oxidationsmotstånd uppfylls av ett austenitiskt Al-legerat material tillverkat enligt den i föreliggande uppfinning beskrivna metoden. Dessutom visas att ett material tillverkat enligt denna metod är överlägset ett material som har samma sammansättning men tillverkats enligt konventionella metoder, med avseende på varmhållfasthet, oxidationsmotstånd och bearbetbarhet.

Exempel 1

- 10 Tabell 1 påvisar exempel på sammansättningar på undersökta legeringar. Legeringarna enligt exempel A och B samt Jämförelseexemplen 1, 2 och 3 framställdes på konventionell väg genom smältmetallurgi och varmbearbetning. Jämförelseexempel 1 är en legering som idag används som bärarmaterial i katalytiska avgasrenare och som har godtagbart oxidationsmotstånd för denna användning. Jämförelseexempel 2 är en austenitisk legering med hög Al-halt, tillverkad med konventionella metoder. Utbytet vid varmbearbetning av denna legering var bara ungefär 10%, det vill säga 90% av materialet hade sådana inre fel i form av t.ex. sprickor att det ej kunde användas för vidare bearbetning.
- 15
- 20 Legeringarna enligt exempel A och B har sammansättningar som är lämpliga att användas som substratmaterial vid en belägningsprocess där ett tunt skikt av aluminium eller en aluminiumbaserad legering deponeras på detta substrat. Av legeringarna enligt Exemplen A och B samt jämförelseexempel 1 tillverkades 50 µm tjocka band via varmvalsning och kallvalsning. Utbytet vid tillverkning av legeringarna i exempel A och B var samma som jämförelseexempel 1.
- 25

- För att undvika bildning av aluminiumnitrid är halten av kväve i substratmaterialen låg. För att ytterligare begränsa denna tendens tillsattes Ti, Nb och/eller Zr och/eller Hf. Tillsats av dessa element leder till bildning av nitrider som är mer stabila än AlN, vilket medför en minskad bildning av den senare. Vidare är sammansättningarna valda för att möjliggöra effektiv produktion av tunna band av substratmaterialet. Till exempel är kolhalten under
- 30

46 26 261089

Ink. i Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfaxeri Kassan

8

Tabell 1. Sammansättningar på undersökta legeringar

Exempel Nr.	C	N	Ni	Al	Cr	Nb	Mo	Zr	REM	Ti	Si	Mn
A (359)	0,052	0,016	32,35	2,95	21,83	0,01	0,02	0,07	<0,005	0,16	0,15	0,12
B (357)	0,021	0,032	17,61	1,68	21,81	0,61	0,02	<0,002	0,026	<0,005	0,14	0,10
Jäm förelse 1	0,01	0,01	0,3	5,3	20	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,3	0,3
Jäm förelse 2	0,019	0,020	33,18	5,43	21,50	<0,01	<0,01	<0,005	0,042	<0,005	0,16	0,11

mängden av Al som måste deponeras på substratet i syfte att uppnå tillräcklig Al-halt i den färdiga produkten.

- I tabell 2 visas att substratlegeringarna har mycket god varmhållfasthet; så är t.ex. brottgränsen för legeringarna enligt exempel A och B vid 700°C upp till 3 gånger större än för det konventionella materialet i jämförelseexempel 1 och sträckgränsen är vid denna temperatur 2,8 till 5 gånger större än för jämförelseexempel 1. Vid 900 °C är sträckgränsen för legeringen enligt exempel A och B ungefär 5 gånger större än för jämförelseexempel 1, medan brottgränsen är minst 3,5 gånger högre än för jämförelseexempel 1.

Tabell 2 Resultat av dragprovning vid olika temperaturer

Exempel	Rumstemperatur			700°C			900°C		
	Rp0,2	Rm	A5	Rp0,2	Rm	A5	Rp0,2	Rm	A5
A	275	625	39	254	441	22	98	146	99
B	239	546	39	141	337	44	108	150	78
E								166	
Jämförelse exempel 1	480	670	25	50	140	90	20	40	15 0
Jämförelse exempel 2	437	814	25	340	511	-	91	151	55

- De båda använda substratlegeringarna i Exempel A och B uppfyller sålunda kraven på tillräcklig mekanisk styrka och tillverkningsbarhet som tunn folie.

- Figur 1 visar resultat från varmduktilltetsprovning, så kallad Gleeble-provning, där areakontraktionen till brott mäts som funktion av provningstemperaturen, för legeringarna enligt Exempelen A och B och för jämförelseexempel 2. För att praktiskt kunna varmbearbeta en legering bör areakontraktionen till brott överstiga 40%. För att erhålla ett reproducerbart högt utbyte i varmbearbetningsoperationer bör den genomsnittliga areakontraktionen till brott vara minst 70% vid en temperaturskillnad av 100°C.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfören Kassan

10

Från figur 1 är det helt klart att legeringarna enligt Exempler A och B kan tillverkas via varmvalsning och/eller smide, medan legeringen enligt jämförelseexempel 2 ej kan tillverkas med tillräckligt utbyte med konventionella metoder. En konsekvens av detta är att, för att kunna erhålla det goda oxidationsmotståndet som en legering enligt Jämförelseexempel 2 kan förväntas ha, måste det nödvändiga Al-innehållet tillföras efter att legeringen framställts i form av ett tunt band. Legeringarna enligt Exempler A och B är båda tillräckligt duktila vid rumstemperatur och vid förhöjda temperaturer för att kunna kallvalsas till mycket tunna band med god produktivitet, vilket framgår av att de kunde tillverkas utan problem ned till materialtjocklekar av 50µm, och är därmed goda kandidatmaterial för att användas som substratmaterial för en beläggning med aluminium eller en aluminiumbaserad legering Al.

Exempel 2

Legeringarna i exempel C och D tillverkades genom att belägga båda ytorna av kallvalsade, 50 µm tjocka, band av legeringen enligt exempel A respektive B genom förångning eller sputtring med Al i sådan mängd att den totala halten Al svarade mot 5,5-6% (se tabell 3). Beläggningen skedde med viss uppvärmning av substratmaterialet, dock ej till så hög temperatur att smält Al fanns närvarande på substratet. Beläggningen med Al eller Al-legering enligt uppfinningen bör således ske inom ett temperaturintervall för substratet på 100°C-660°C, företrädesvis i temperaturintervallet 150-450°C.

Tabell 3. Beläggningsförsök

	Substrat legering	Tjocklek före beläggning [µm]	Belagd tjocklek av belagd Al-legering [µm]	Önskad total halt av Al [%]	Uppmätt beläggningstjocklek [µm]
Exempel C	Exempel A	50	2,5	6,0	2,7
Exempel D	Exempel B	50	3,5	6,0	

Legeringen enligt jämförelseexempel 2, som har ungefär samma totalsammansättning som legeringen i exempel C kunde som tidigare nämnts

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfaxen Kassen

11

- smidas, men endast med ett mycket lågt materialutbyte. Den begränsade varmduktiliteten gör sålunda att denna legering svårligen kan tillverkas i form av tunna band. Däremot har denna legering som synes i tabell 2 en mycket god varmhållfasthet; så är till exempel brottgränsen vid både 700°C och 900°C 3 till 4 gånger större än för det konventionella materialet i jämförelseexempel 1 och sträckgränsen är mer än 4 gånger så stor vid båda provningstemperaturerna.

Exempel 3

- 10 Den erhållna tjockleken av Al-skiktet på 50 µm tjockt band enligt exempel C uppmättes med GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy), en metod som tillåter noggrann uppmätning av sammansättningar och tjocklekar hos tunna ytskikt. Analysen visade att provet hade en totalhalt av Al på 5-6 vikt-%. Dessa prover oxiderades i luft vid 1000°C i upp till 620h. Resultaten visas i
- 15 Figur 2. Legeringen enligt Exempel C har ett oxidationsmotstånd som är jämförbart med den konventionellt tillverkade Fe-Cr-Al-legeringen i samma tjocklek (jämförelseexempel 1) och har ett signifikant bättre oxidationsmotstånd än legeringen enligt exempel D. Efter 400 h har legeringen enligt exempel C ökat 2,3% i vikt, medan legeringen enligt exempel D ökat 5% i vikt.
- 20 Jämförelseexempel 1 har efter samma tid ökat ca 2,2% i vikt.

- Legeringen enligt Exempel C oxidationsprovades vid 1100°C tillsammans med jämförelseexempel 1, vilket visas i Figur 3. Båda materialen provades i form av 50 µm tjock folie. Efter upp till 300h provningstid är de två materialen likvärdiga.
- 25 Efter 400 h provning har både legeringen enligt Exempel C och jämförelseexempel 1 ökat mindre än 6% i vikt: legeringen enligt exempel C med 5,9% och jämförelseexempel 1 med 4,3%. Legeringen enligt Exempel C uppfyller sålunda kravet på tillräckligt oxidationsmotstånd för användning i katalysatorer, högst 6% viktökning i 50µm tjocklek vid oxidation i 400h vid
- 30 1100°C.

Exempel 4

- Exempel E och F är legeringarna enligt exempel C respektive D som glödgats vid 1200°C i 20 min i syfte att åstadkomma en utjämning av Al-halten i materialet (se tabell 4). Duktiliteten hos materialet bedömdes genom ett bockningsprov där den minsta bockningsradie som materialet kunde bockas till utan brott bestämdes (se tabell 4). Den snävaste radie som materialet provades vid var 0,38 mm. Inget av materialen uppvisade några skador efter denna bockning. Radien är mindre än den som används vid tillverkning av katalytiska avgasrenare. Band tillverkade enligt uppfinningen har därmed en fullt tillräcklig duktilitet för att kunna användas i katalytiska avgasrenare. Exempel E har vid 900°C en brottgräns av 166MPa (se tabell 2), vilket är mer än fyra gånger större än det i dagsläget använda materialet enligt jämförelseexempel 1, och dessutom något högre än ett konventionellt tillverkat material enligt jämförelseexempel 2, med en liknande sammansättning som legeringar som tillverkats i enlighet med uppfinningen.

Tabell 4. Resultat av provning av belagda och diffusionsglödgade prover.

Exempel	Samman sättning	Diffusionsglödning	Minsta bocknings-radie utan brott [mm]
E	Samma som exempel C	20 min/1200°C i H ₂	0,38
F	Samma som exempel D	20 min/1200°C i H ₂	0,38

Exempel 5

- Legeringarna enligt Exempel E och F oxidationsprovades vid 1100°C tillsammans med legeringen av Exempel C enligt uppfinningen samt jämförelseexempel 1 och 2. Resultaten visas i Figur 4. Jämförelseexempel 2 provades i form av en ca 3 mm tjock platta medan Exempel C, E och F provades i form av 50µm tunn folie. Legeringen i jämförelseexempel 1 provades i två olika tillstånd: dels i form av en ca 3 mm tjock platta uttagen från ett

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

13

Huvudfaxen Kassan

varmvalsat band, dels som en 50 µm tjock folie. Resultaten sammanfattas i tabell 5.

- Det är uppenbart från Figur 4 och tabell 5 att oxidationshastigheten är mindre för den tunna folien av jämförelseexempel 1 än för den tjocka plattan. Denna effekt kan förklaras med att den tunna folien lätt kan deformeras och därigenom ta upp skillnaden i termisk utvidgning mellan den skyddande oxiden och metallen. Därmed undviks att oxiden spricker sönder vid kylning och värmning, en effekt som annars medför att oskyddad metall blottas för oxidation. Den relativt tjocka plattan kan ej deformeras på samma sätt, och det provet blir därmed mer känsligt för värmning och kylning.

Tabell 5. Jämförelse mellan viktökning vid 1100°C i 50µm tjocka band och 3mm tjocka plattor och mellan belagda och belagda+diffusionsglödgade prover

Tillstånd 1	Tillstånd 2	Provningstid [h]	(Massökning (g/m ²) tillstånd 1)/ (Massökning (g/m ²) tillstånd 2)
Jämförelseexempel 1, 50µm tjocklek	Jämförelseexempel 1, 3mm tjocklek	400	0,62
Exempel C (50µm tjocklek)	Jämförelseexempel 3, 3mm tjocklek	400	0,40
Exempel E (50µm tjocklek)	Jämförelseexempel 3, 3mm tjocklek	400	0,13
Exempel F (50µm tjocklek)	Jämförelseexempel 3, 3mm tjocklek	220	0,31
Exempel E	Exempel C	400	0,32

- Legeringarna enligt Exempel C och E har i det närmaste samma sammansättning som legeringen i jämförelseexempel 2, och även här skulle en liknande effekt av olika provtjocklek förväntas, som för jämförelseexempel 1. Dock är den relativa förbättringen i oxidationsmotstånd med minskande provtjocklek för legeringen enligt uppfinningen betydligt större än den är för jämförelseexempel 1 (se tabell 5). Detta får anses vara en mycket oväntad och värdefull effekt av metoden enligt uppfinningen.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfaxen Kåsan

14

Den diffusionsglödning som skiljer mellan Exempel C och E har dessutom visat sig ge en oväntat stor ytterligare förbättring av oxidationsmotståndet (se tabell 5).

- 5 Legeringen enligt Exempel F har inledningsvis lika gott oxidationsmotstånd som Exempel C eller jämförelseexempel 1 i folieform. Provning avbröts efter 220h för legeringen enligt Exempel F. Jämförelse mellan viktökningen fram till 220h vid 1100°C för Exempel E och F visar dock att legeringen enligt Exempel E har den mest lämpliga kombinationen av sammansättning och produktionsväg vad
10 gäller oxidationsmotstånd.

Exempel 6

- 15 Ett 50µm tjockt band av legeringen enligt exempel A belades med Al med hjälp av förångning. Olika prover glödgades i olika tider vid 1050°C i Ar-gas. Koncentrationsprofiler för Al i materialet bestämdes med GDOES. Resultaten visas i figur 5. Det är tydligt att ett Al-anrikt område finns kvar nära ytan på bandet även efter 8 timmars värmebehandling. Detta område tycks endast
20 långsamt förbrukas genom Al-diffusion inåt i bandet.

Exempel 7

- 25 Ett 50 µm tjockt band av legeringen enligt exempel A belades med Al med hjälp av förångning. Ett prov glödgades i 50 min vid 1150°C i Ar-gas. Mikrostrukturen analyserades med hjälp av SEM (svepelektronmikroskopi). Figur 6 visar området närmast provytan. Ytterst bildas ett Fe-Cr-rikt skikt (jfr "0" i figur 6), därinnanför ett Ni- och Al anrikt område (jfr "1" i figur 6). Skikt "2" svarar mot en diffusionszon med långsamt avtagande Al-halt med ökande avstånd från ytan. I skikt "3" i figur 6 är sammansättningen densamma som i
30 substratmaterialet.

Användningsexempel

Bärrmaterial för katalytisk avgasrening

- 5 Katalytisk rening av avgaser är sedan ett antal år ett krav i de flesta industrialiserade länder. Det katalytiskt aktiva materialet uppbärs mekaniskt av ett bärrmaterial. Kraven på bärrmaterialet är bland annat att det skall ha stor yta, tåla temperaturvariationer och ha tillräcklig mekanisk hållfasthet och oxidationsmotstånd vid katalysatorns drifttemperatur.
- 10 Två huvudtyper av bärrmaterial används idag: keramiska och metalliska. De keramiska bärrmaterialen, som ofta tillverkas av kordierit, är ej känsliga för oxidation, däremot gör deras sprödhet att tåligheten för stötar och annan mekanisk påkänning samt för temperaturvariationer såsom snabba temperaturväxlingar är mycket begränsad. Metalliska bärrmaterial bygger idag
- 15 normalt sett på tunna band av ferritiska Fe-Cr-Al-legeringar med tillsatser av små mängder reaktiva element såsom sällsynta jordartsmetaller (REM) eller Zr eller Hf. För att ge monoliten en maximal aktiv yta bör bärrmaterialet vara så tunt som möjligt, vanligen mellan 10µm och 200µm. Idag är en vanlig bandtjocklek 50 µm, men avsevärd effektivisering av katalysatorn på grund av
- 20 ett ökat yt-/volym-förhållande och/eller minskat tryckfall över katalysatorn kan förväntas vid en minskning av bandtjockleken till 30µm eller 20µm. Metallens höga duktilitet ger en god tålighet mot mekanisk och termisk utmattning. Aluminium i halter över ca 4,5 vikt-% ger, tillsammans med de reaktiva elementen, materialet möjligheten att bilda en tunn, skyddande, aluminiumoxid
- 25 vid uppvärmning. Dessutom gör de reaktiva elementen att oxiden får en betydligt minskad tendens att skala, dvs att lossna från metallen vid avkylning eller mekanisk deformation. Konventionella Fe-Cr-Al-legeringar har dock en stor nackdel: de är mekaniskt mycket svaga vid hög temperatur, och tenderar därför att deformeras kraftigt även vid små påkänningar på grund av t.ex. acceleration, tryckförändringar, mekaniska stötar eller temperaturväxlingar.
- 30

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfaxen Kassar

16

- Uppfinningen är ej begränsad till produkter i klena dimensioner, såsom tunna band eller tunn tråd. Eftersom ett austenitiskt material med en halt av aluminium som är större än 4,5 vikt-% ej kan framställas med tillräcklig produktivitet och materialutbyte genom varmbearbetning är det värdefullt att kunna tillverka en
- 5 sådan legering i grövre dimensioner genom den i föreliggande uppfinning beskrivna beläggningsmetoden. Detta kan ske till exempel genom att tillverka en produkt i form av t. ex. plåt, band, folie eller ett sömlöst rör, i en substratlegeringen, varefter denna produkt beläggs, på en eller båda ytorna med en aluminiumlegering i sådan mängd att materialets totala
- 10 aluminiuminnehåll överstiger 4,5 vikt-%. Till exempel kan ett sömlöst rör med sammansättning enligt exempel A tillverkas med konventionella metoder till följande dimensioner: ytterdiameter 60,33 mm, vägg tjocklek 3,91 mm. För att kunna uppnå en total halt av aluminium av minst 4,5 vikt-% i ett sådant rör behöver det beläggas med aluminium på inner- och ytterytan i en tjocklek av
- 15 minst 0,1 mm. En sådan mängd kan med konventionella metoder, till exempel genom dopkning i en smälta av en aluminiumlegering, appliceras på rörets ytor. Om ett homogent material önskas krävs en längre värmebehandling vid hög temperatur, lämpligen minst 1000°C. Därför bör den färdiga produkten lämpligen tillverkas i en delvis homogeniserad form, där materialet har en
- 20 aluminiumgradient som ökar mot ytorna, till exempel genom en värmebehandling där materialet långsamt värms till 1100°C och värmebehandlas vid denna temperatur i mellan 5 minuter och 10 timmar, beroende på den önskade aluminiumfördelningen. Det är uppenbart för fackmannen att, om denna produkt skall kunna tillverkas med god produktivitet
- 25 bör aluminiumhalten i substratmaterialet vara så hög som möjligt, utan att orsaka produktionsstörningar vid tillverkningen av substratet. En lämplig aluminiumhalt i substratmaterialet är i detta fall 2-4 vikt-%. Denna metod kan användas för att tillverka en färdig produkt eller för att tillverka ett utgångsmaterial för fortsatt plastisk bearbetning vid låg temperatur, till exempel
- 30 ett rörformigt ämne för stegvalsning.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003 -12- 3 0

Huvudfaxen KASSAN

17

Resistiv uppvärmning

I industriella ugnar och i konsumentprodukter med resistiv uppvärmning såsom kokplattor, strålningsvärmare, strykjärn, ugnar, brödrostar, hårtorkar, torktumlare, torkskåp, vattenkokare, bilsätesvärmare, golvvärmeanläggningar, 5 värmeelement och andra liknande produkter finns också behov av att använda band, tråd eller folie med ovan beskrivna egenskaperna. Tillgängligheten till ett material med denna produktspecifikation leder till utvecklingen av effektivare värmekällor med längre livslängd och/eller högre användningstemperatur och verkningsgrad.

10

15

20

25

30

Patentkrav

1. Metod att framställa en austenitisk rostfri stållegering,

k ä n n e t e c k n a d av att en austenitisk rostfri substratlegering med låg Al-halt belägges med en aluminiumsammansättning med högre Al-halt vid en temperatur mellan 100°C och 600°C så att den resulterande produkten har en Al-halt på 4,5 -12 vikt-%, företrädesvis 5,5 -12 vikt-%.

2. Metod för tillverkning av en austenitisk rostfri stållegering för användning inom högtemperaturapplikationer, k ä n n e t e c k n a d av stegen att en substratlegering med följande sammansättning (i vikt-%):

20-70 %Ni,

15-27 % Cr,

0-5 % Al,

0-4 % Mo och/eller W,

0-2 % Si,

0-3 % Mn,

0-2 % Nb,

0-0,5 % Y, Zr och/eller Hf,

0-0,5 % Ti,

0-0,1 % av en eller flera sällsynta jordartsmetaller (REM)

rest Fe och normalt förekommande föroreningar

beläggs med någon aluminiumsammansättning ur en grupp av aluminiumsammansättningar med sådan mängd att den resulterande austenitiska rostfria stålprodukten innehåller åtminstone 4,5 vikt-% Al.

3. Metod för tillverkning av en austenitisk rostfri stålprodukt för användning inom högtemperaturapplikationer enligt något av patentkrav 1-2, vid vilken åtminstone någon av aluminiumsammansättningarna är aluminium.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfaxen Kassar

19

5 4. Metod för tillverkning av en austenitisk rostfri stålprodukt för användning inom högttemperaturapplikationer enligt något av patentkraven 1-3, vid vilken åtminstone någon av aluminiumsammansättningarna är en aluminiumbaserad legering.

10 5. Metod för tillverkning av en austenitisk rostfri stållegering för användning inom högttemperaturapplikationer enligt något av patentkraven 1-4, vid vilken den aluminiumbaserade legeringen är Al med 0,5 till 25 vikt-% Si.

15 6. Metod för tillverkning av en austenitisk rostfri stållegering för användning inom högttemperaturapplikationer enligt något av patentkraven 1-5 varvid den austenitiska rostfria slutprodukten har följande sammansättning (i vikt-%):

15 0-0,2 % C,
0-0,1% N,
25-70 % Ni,
15-25 % Cr,
4,5-12 % Al,
20 0-4 % Mo och/eller W,
0-4 % Si,
0-3 % Mn,
0-2 % Nb,
0-0,5 % Ti,
25 0-0,5 % Y, Sc, Zr och/eller Hf,
0-0,2 % av en eller flera sällsynta jordartsmetaller (REM) som till exempel Ce, La, Sm,
rest Fe och normalt förekommande föroreningar.

30 7. Austenitisk rostfri stållegering, k ä n n e t e c k n a d av att den är framställbar genom metoden enligt något av patentkraven 1-6.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudfaxen Kassan

20

8. Användning av en austenitisk rostfri stållegering, k ä n n e t e c k n a d av att den austenitiska rostfria stållegeringen är framställbar genom metoden enligt något av patentkraven 1-7 i högtemperaturapplikationer såsom bärarmaterial i katalysatorer och resistiv uppvärmning.

5

10

15

20

25

30

10890000

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

21

Huvudfaxen Kassan

Sammandrag

Föreliggande uppfinning hänför sig till en metod att framställa en austenitisk rostfri stållegering genom att en austenitisk rostfri substratlegering med låg Al-halt belägges med ett aluminiumsammansättning med högre Al-halt vid en temperatur mellan 100°C och 600°C så att den resulterande produkten har en Al-halt på 4,5 -12 vikt-%, företrädesvis 5,5 -12 vikt-% samt användning av sagda austenitiska rostfria stållegering i högttemperaturapplikationer.

Substratlegeringen har följande sammansättning (i vikt-%):

- 10 20-70 %Ni,
- 15-27 % Cr,
- 0-5 % Al,
- 0-4 % Mo och/eller W,
- 0-2 % Si,
- 15 0-3 % Mn,
- 0-2 % Nb,
- 0-0,5 % Y, Zr och/eller Hf,
- 0-0,5 % Ti,
- 0-0,1 % av en eller flera sällsynta jordartsmetaller (REM)
- 20 rest Fe och normalt förekommande föroreningar

och slutprodukten har följande sammansättning (i vikt-%):

- 0-0,2 % C,
- 0-0,1% N,
- 25 25-70 % Ni,
- 15-25 % Cr,
- 4,5-12 % Al,
- 0-4 % Mo och/eller W,
- 0-4 % Si,
- 0-3 % Mn,
- 30 0-2 % Nb,
- 0-0,5 % Ti,
- 0-0,5 % Y, Sc, Zr och/eller Hf,

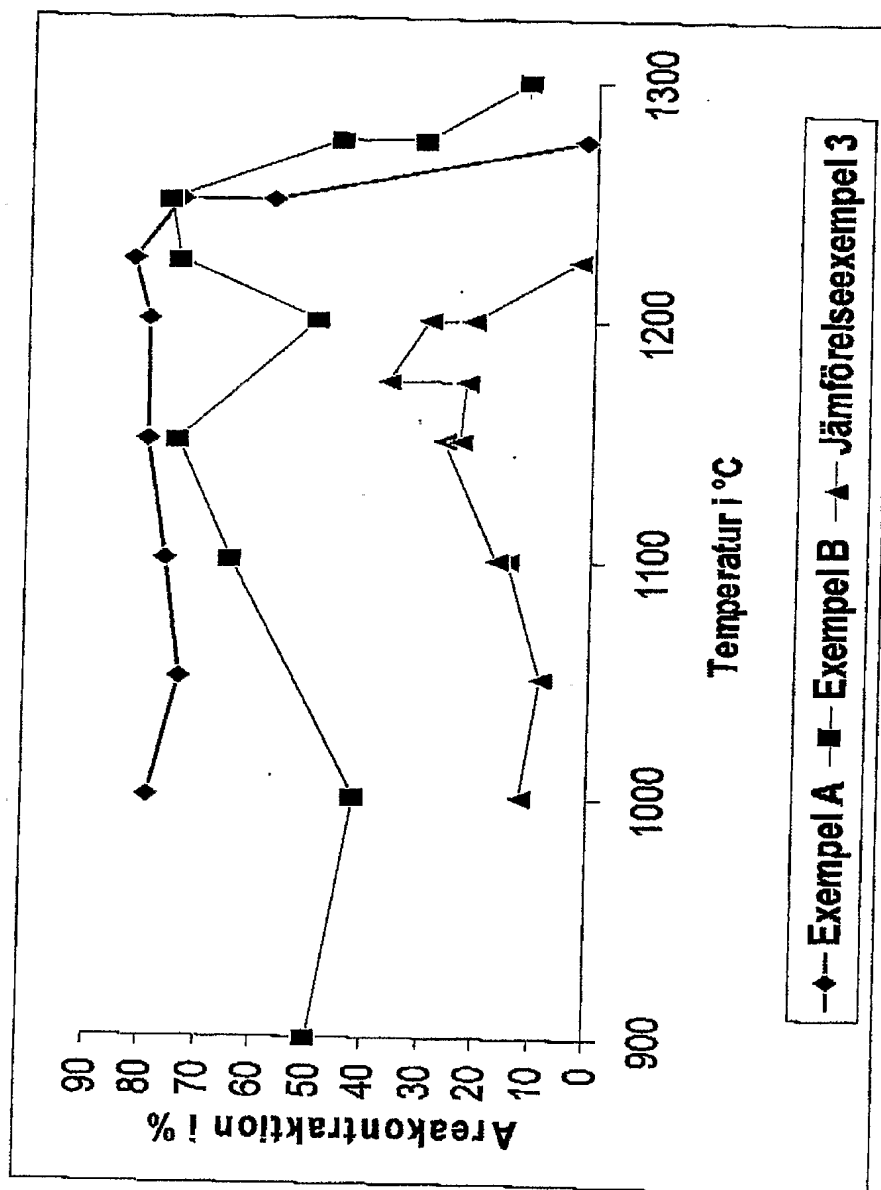
Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

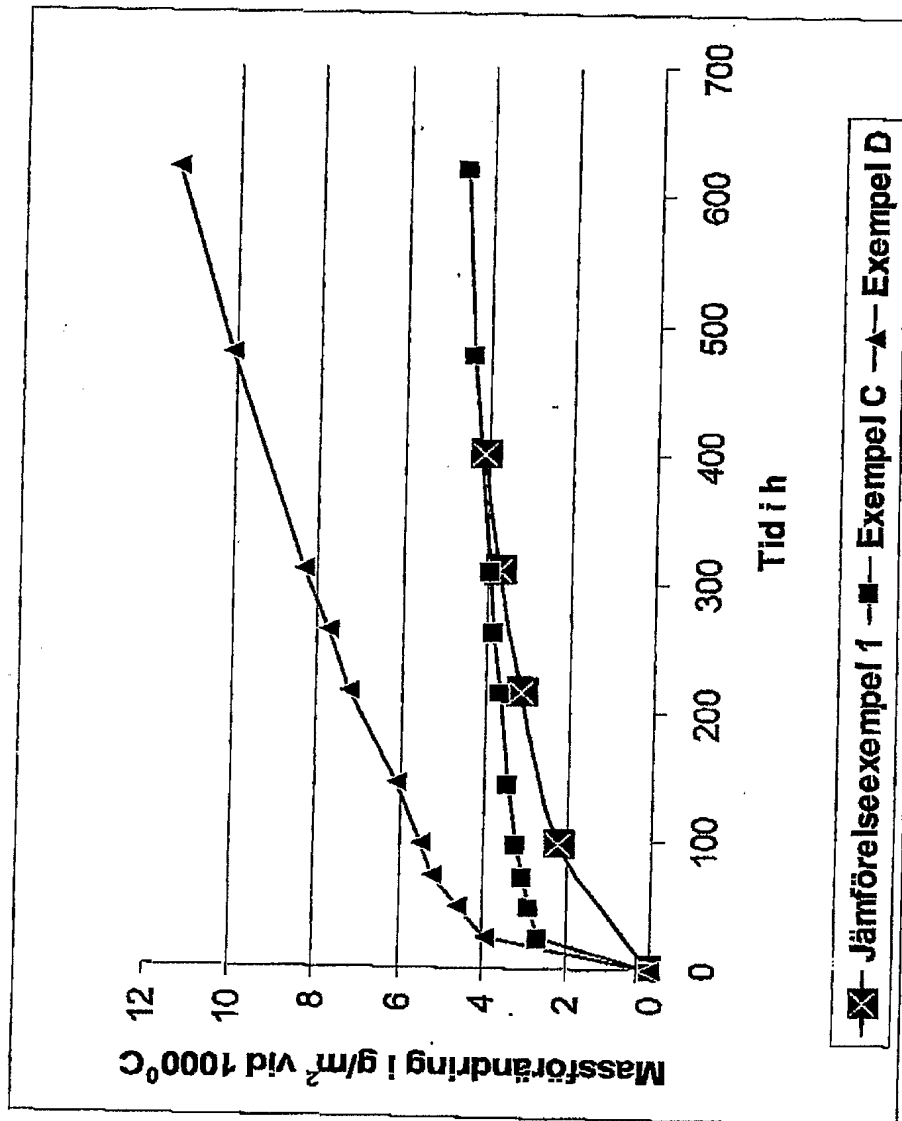
Huvudfaxen Kassa

1/6

Figur 1



Figur 2



46 26 261089

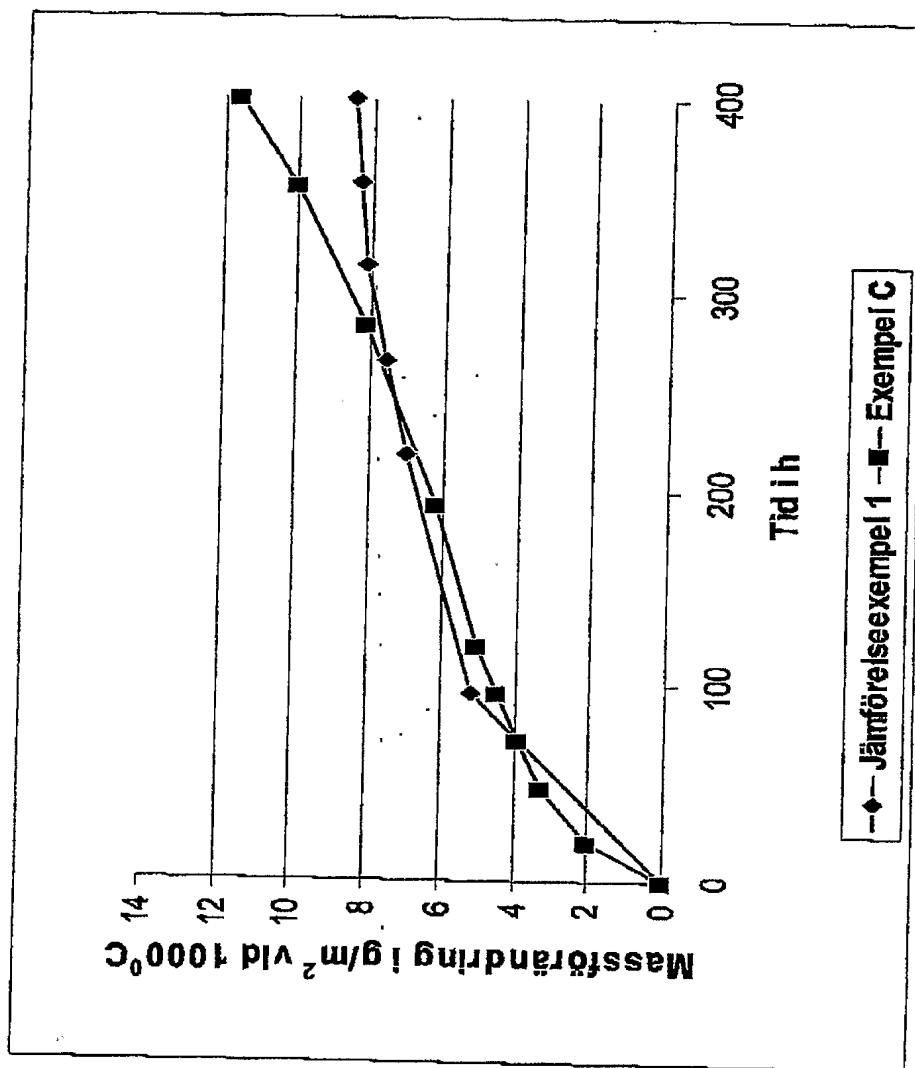
Ink. t. Patent- och reg.verket

2003 -12- 3 0

Huvudfaxen Kassen

3 / 6

Figur 3



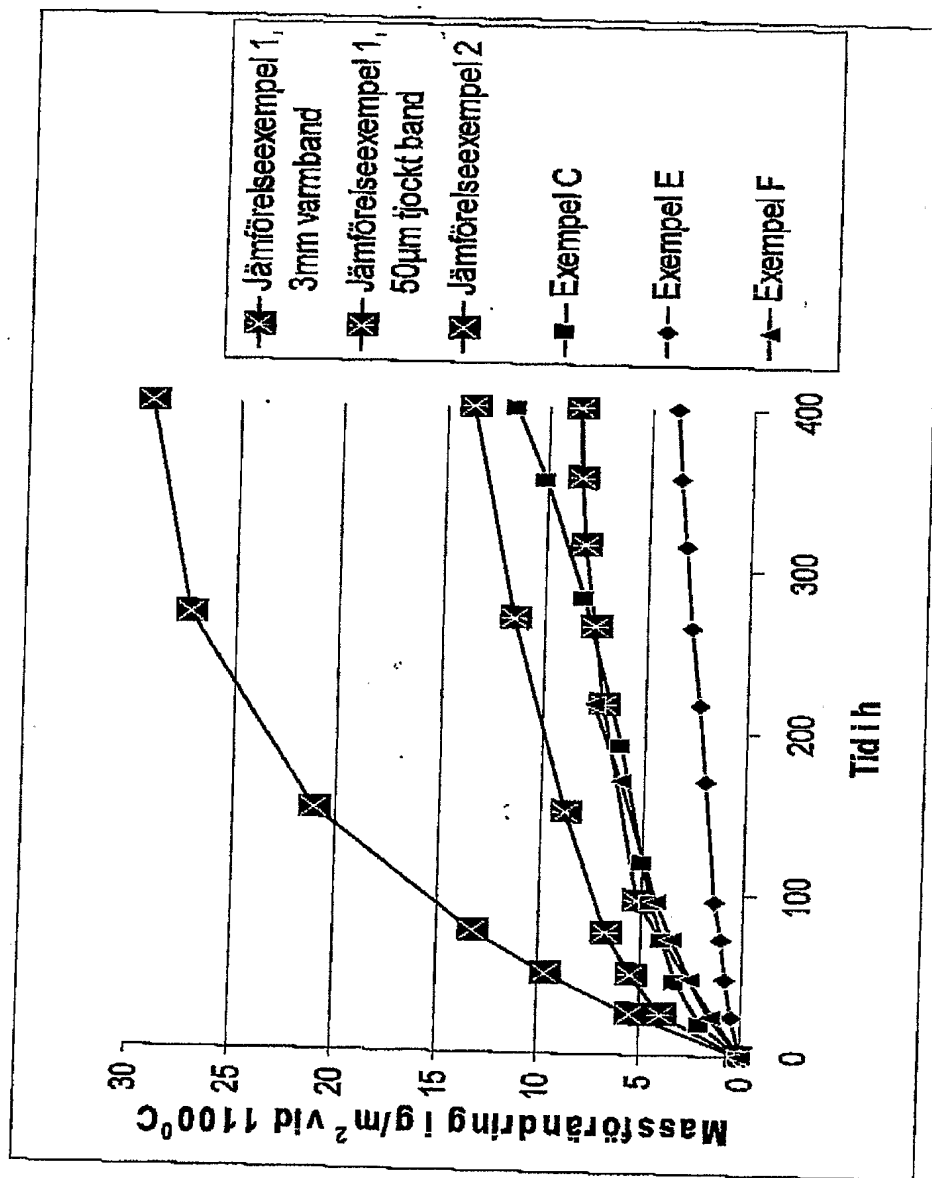
Ink. t. Patent- och reg.verket

2003-12-30

Huvudtaxen Kassan

4/6

Figur 4



0003508-14

46 26 261089

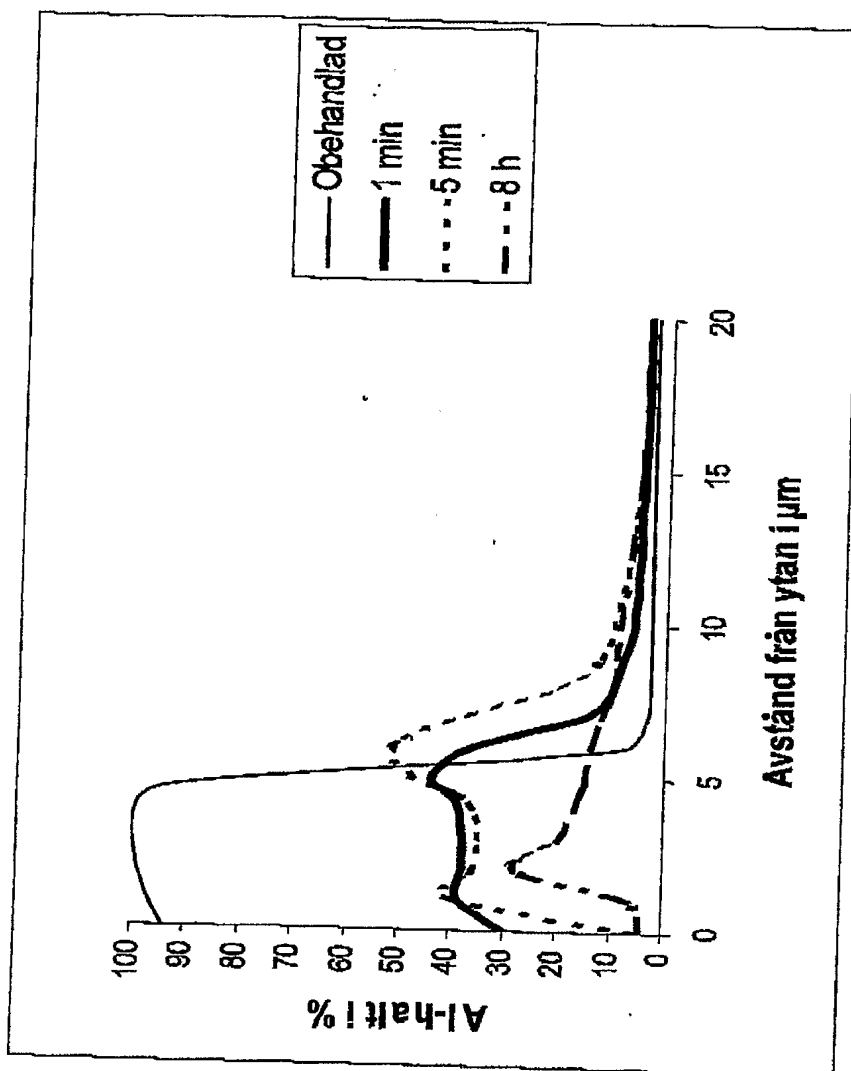
Ink. t. Patent- och ren.verket

2003-12-30

Huvudfaxen Kassar

5/6

Figur 5



46 26 261089

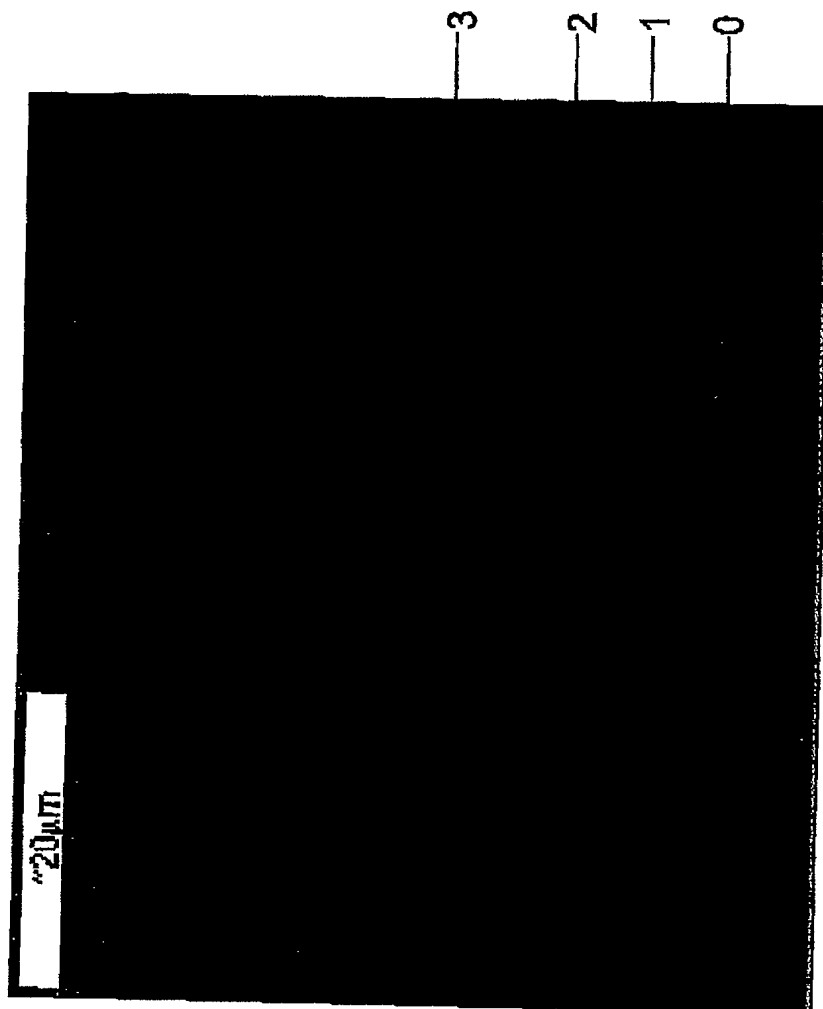
Ink. t. Patent- och reg.verket

2003 -12- 3 0

Huvudfaxen Kassan

6 / 6

Figur 6



0000000000